

AN 116:257360 CA  
 TI Preparation of mixed laked azo pigments  
 IN Necas, Miroslav; Plechacek, Vaclav  
 PA Czech.  
 SO Czech., 4 pp.  
 CODEN: CZXXA9  
 DT Patent  
 LA Czech  
 IC ICM C09B065-00  
 CC 41-3 (Dyes, Organic Pigments, Fluorescent Brighteners, and Photographic Sensitizers)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI CS 268606	B1	19900314	CS 1988-6215	19880919
PRAI CS 1988-6215		19880919		

AB Red pigments for printing inks, varnishes, and plastics with brilliant modified shades are prepared by coupling a mixture containing 75-99.5% diazotized 2,4,5-H2N(R1)(R2)C6H2SO3H (R1, R2 = H, Cl, Me) and 0.5-25% diazotized 2,n-H2NC10H6SO3H (n = 1, 5, 6, 7, 8) with 3,2-HOC10H6CO2H (I) and laking the zo dye with Ca, Ba, Mg, Sr, or Mn. A mixture containing 96 mol% Ca salt of 2,4-HO3S MeC6H3NH2 → II (II) and 4 mol% Ca salt of 1,2-HO3SC10H6-NH2 → I was prepared in this way and had a more bluish shade than II.

ST azo pigment mixt lake

IT Pigments  
(azo, laked, manufacture of mixed, with modified shade)

IT 81-16-3, 2-Naphthylamine-1-sulfonic acid 86-60-2,  
2-Naphthylamine-8-sulfonic acid 88-44-8, 4-Aminotoluene-3-sulfonic acid 140921-46-6

RL: USES (Uses)  
(coupling of diazotized, with hydroxynaphthoic acid)

IT 92-70-6, 3-Hydroxy-2-naphthoic acid  
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(coupling of, with mixts. of diazotized aminobenzene- and

-naphthalenesulfonic acids)

IT 73612-29-0 141025-33-4 141025-34-5 141025-35-6 141025-36-7  
141025-37-8

RL: USES (Uses)  
(mixts. containing, manufacture of, as pigments)

L31 ANSWER 2 OF 3 REGISTRY COPYRIGHT 2005 ACS on STN  
RN 73019-25-7 REGISTRY

ED Entered STN: 16 Nov 1984

CN 2,7-Naphthalenedisulfonic acid, 4-[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)azo]-, calcium salt (1:1) (9CI) (CA INDEX NAME)

MF C20 H14 N2 O7 S2 . Ca

LC STN Files: CHEMLIST

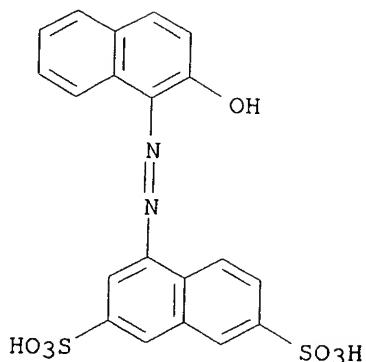
Other Sources: NDSSL\*\*, TSCA\*\*

(\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)

CRN (90339-80-3)

#### Ring System Data

Elemental Analysis	Elemental Sequence	Size of the Rings	Ring Formula	Identifier	RID	Occurrence
EA	ES	SZ	RF	RID	Count	
C6-C6	C6-C6	6-6	C10	591.49.57	2	



● Ca

ČESkoslovenská  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 606

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 09 B 63/00

(21) PV 6215-88.P  
(22) Přihlášeno 19 09 88

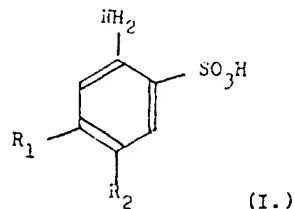
(40) Zveřejněno 14 08 89  
(45) Vydáno 31 08 90

(75)  
Autor vynálezu

NEČAS MIROSLAV ing. CSc, PARDUBICE  
PLECHÁČEK VÁCLAV ing., HABŘINKA

(54) Způsob přípravy směsného pigmentu

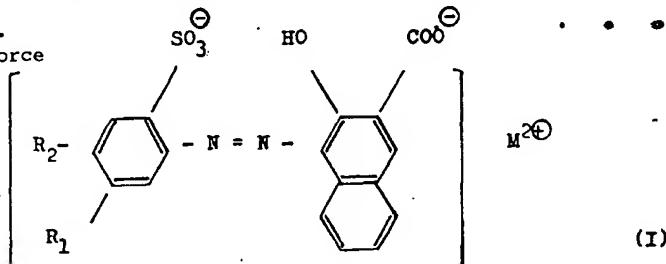
(57) Směsný pigment se připravuje kopulací směsi diazotovaných aminosulfonových kyselin benzenové a naftalenové řady s kyselinou 3-hydroxy-2-naftoovou a převedením vzniklého směsného azobarviva na nerozpustný pigmentový lak. Kopulaci se podrobí směs diazotovaných aminosulfokyselin obsahující 75 až 99,5 % mol diazotovaného aminu obecného vzorce I, kde R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> jsou H, Cl nebo CH<sub>3</sub>, a 0,5 až 25 % mol diazotované kyseliny 2-naftylamin-n-sulfonové, kde n je 1,5,6,7 nebo 8.



(I.)

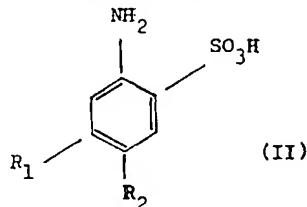
Vynález se týká směsných azopigmentů na bázi kyseliny 3-hydroxy-2-naftoové a způsobu jejich přípravy.

Azolaky obecného vzorce



dke  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  jsou  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  nebo  $\text{Cl}$  v různých kombinacích a  $\text{M}$  je vápník, bárium, hořčík, stroncium nebo mangan, jsou významnou součástí palety červených pigmentů. Používají se v průmyslu barev a laku, pro barvení plastů a pryže a v polygrafii. Nejpřísnější požadavky jsou kladeny na azolaky používané při barvotisku (offset, hlubotisk), a to především z hlediska vydatnosti, barevného odstínu a čistoty tónu. Podmínkami při kopulaci diazotovaného aminu s kyselinou 3-hydroxy-2-naftoovou a při lakování vzniklého azobarviva rozpustnými solemi vápníku, baria, stroncia nebo mangantu, jakož i aplikací pomocných látek při nebo po syntéze (Čs. autorské osvědčení č. 221 701; 226 132) lze dosáhnout požadované vydatnosti pigmentu, avšak velmi často se při průmyslové výrobě nedáří získat produkt vyhovující co do barevného odstínu. Přitom změnu odstínu nelze dosáhnout přídavkem jiného pigmentu k pigmentu základnímu protože prostým smísením dvou nebo více práškových pigmentů dochází ke zhoršení brilance odstínu a produkt je také aplikačně nevyhovující.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že lze vyrobit směsné azopigmenty (azolaky) o požadovaném odstínu kopulací směsi diazotovaných aminosulfonových kyselin benzenové a naftalenové řady s kyselinou 3-hydroxy-2-naftoovou a převedením vzniklého směsného azobarviva na nerozpustný pigmentový lak rozpustnými solemi vápníku, baria, hořčíku, stroncia nebo mangantu, přičemž uvedená směs diazotovaných aminosulfonových kyselin obsahuje 75 až 99,5 % mol diazotovaného aminu obecného vzorce



kde  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  jsou  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  nebo  $\text{CH}_3$ , a 0,5 až 25 % mol diazotované kyseliny 2-naftylamin-n-sulfonové, kde  $n$  je 1, 5, 6, 7 nebo 8.

Při výrobě směsného pigmentu podle tohoto vynálezu se nejprve připraví směs obsahující diazotovaný amin, obecného vzorce (II), přičemž tímto aminem může být například 4-amino-toluen-3-sulfokyselina, 3-aminotoluen-4-sulfokyselina, 2-chlor-4-amino-toluen-5-sulfokyselina, 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyselina, a diazotovanou kyselinu 2-naftylamin-n-sulfonovou, tj. například kyselinu 2-naftylamin-1-sulfonovou, nebo 2-naftylamin-5-sulfonovou, 2-naftylamin-6-sulfonovou, 2-naftylamin-7-sulfonovou, nebo 2-naftylamin-8-sulfonovou. Směs obsahuje 75 až 99,5 % mol diazotovaného aminu obecného vzorce (I) a 0,5 až 25 % mol diazotované kyseliny 2-naftylamin-n-sulfonové. Množství kyseliny 2-naftylamin-n-sulfonové musí být voleno případ od případu podle požadovaného výsledného odstínu produktu.

Pro účinek podle vynálezu není rozhodující, zda se provede diazotace směsi obou aktivních komponent nebo zda se roztoky diazosloučenin vyrobí odděleně a teprve potom se smísí. Také není rozhodující, zda se diazotace provede přímým nebo nepřímým

způsobem.

Součas diazotovaných aminosulfonových kyselin se kopuluje v alkalickém prostředí s kyselinou 3-hydroxy-2-naftooovou s výhodou za přítomnosti sloučenin vytvářejících se vznikajícím barvivem nerospustné soli nebo laky, přičemž může být použit například chlorid nebo dusičnan vápenatý, barnatý, hořečnatý, strotnatý nebo manganačný. Sloučeniny vytvářejí se směsným barvivem nerospustné soli mohou být aplikovány také až po ukončení kopulační reakce. Při kopulaci mohou být v reakční směsi přítomny povrchově aktivní látky, jako je například kalafunové mýdlo, oxetylované alkoholy nebo alkylfenoly, kondenzační produkty naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem atd.

Kopulací směsi diazotovaných aminosulfonových kyselin benzenové a naftalenové řady a následujícím lakováním barviva vzniká pigment, jehož krystalová mřížka obsahuje molekuly obou sloučenin vznikajících při kopulační reakci. To zaručuje brilanci odstínů výsledných produktů, kterou nelze dosáhnout prostým smícháním pigmentových prášků vyrobených separátně. Přitom poměrem výchozích aktivních komponent lze měnit odstín výsledných směsných pigmentů ve velmi širokém rozmezí podle požadavků spotřebitele.

Směsné pigmenty vyrobené postupem podle vynálezu mohou být použity v řadě aplikací s výhodou v polygrafii, kdy přesný odstín barvícího prostředku je zcela nezbytný.

V příkladech je ilustrován postup výroby směsných pigmentů podle vynálezu.

#### Příklad 1

##### Diazotace

Roztok A: Ke 400 ml roztoku sodné soli 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny o koncentraci  $c = 0,48 \text{ mol l}^{-1}$  (t.j. 0,192 molu) bylo přidáno 100 ml kyseliny chlorovodíkové  $c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol l}^{-1}$  a směs byla ochlazena na  $-3^\circ\text{C}$ . K této směsi bylo za intenzivního míchání připuštěno 39 ml roztoku dusitanu sodného  $c(\text{NaNO}_2) = 5,0 \text{ mol l}^{-1}$ .

Roztok B: Ke 32 ml roztoku sodné soli kyseliny 2-naftylamin-1-sulfonové o  $c = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$  (t.j. 0,008 molu) bylo přidáno 5,0 ml kyseliny chlorovodíkové  $c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol l}^{-1}$  a 50 ml roztoku chloridu vápenatého  $c(\text{CaCl}_2) = 3,0 \text{ mol l}^{-1}$  (t.j. 0,15 molu). Směs byla ochlazena na  $-5^\circ\text{C}$  a za míchání bylo do této směsi připuštěno 8,0 ml roztoku dusitanu sodného  $c(\text{NaNO}_2) = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$ .

Roztok B byl přilit k roztoku A a směs byla promíchána.

##### Kopulace:

1 600 ml roztoku sodné soli kyseliny 3-hydroxy-2-naftooové o  $c = 0,125 \text{ mol l}^{-1}$  (t.j. 0,2 molu) o  $\text{pH} = 10$ . bylo ochlazeno na  $-5^\circ\text{C}$ . Za míchání a chlazení byla do tohoto roztoku připuštěna směs diazoniových solí, přičemž hodnota pH byla udržována automaticky na  $10 \pm 0,3$  dávkováním roztoku hydroxidu sodného o  $c(\text{NaOH}) = 10,0 \text{ mol l}^{-1}$ . Do reakční směsi bylo potom nadávkováno 50 ml roztoku chloridu vápenatého  $c(\text{CaCl}_2) = 3,0 \text{ mol l}^{-1}$  a suspenze byla míchána 30 minut. Reakční směs byla okyselená kyselinou chlorovodíkovou  $c(\text{HCl}) = 5,0 \text{ mol l}^{-1}$  na  $\text{pH} = 6$ , míchána 30 minut a zfiltrována na Büchnerově nuči. Z filtračního koláče byly vymyty chloridové ionty, a produkt byl usušen při teplotě  $90^\circ\text{C}$  a rozemlet. Vyrobený směsný pigment obsahuje 96,0 % mol vápenaté soli 4-(2-sulfo-4-metylbenzenazo)-3-hydroxy-2-naftooové kyseliny a 4,0 % mol vápenaté soli 4-(1-sulfo-2-naftalenazo)-3-hydroxy-2-naftooové kyseliny. Tento směsný pigment má v porovnání s vápenatou solí 4-(2-sulfo-4-metylbenzenazo)-3-hydroxy-2-naftooové kyseliny modravější odstín, a to o 3 koloristické stupně

## Příklad 2

Postupem jako v příkladu 1 byl vyroben směsný pigment obsahující 92,0 % mol vápenaté soli 4-(2-sulfo-4-metylbenzenazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny a 8,0 % mol vápenaté soli 4-(1-sulfo-2-naftalenazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny. Směsný pigment má oproti vápenaté soli 4-(2-sulfo-4-metylbenzenazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny modravější odstín, a to o 7 koloristických stupňů.

## Příklad 3

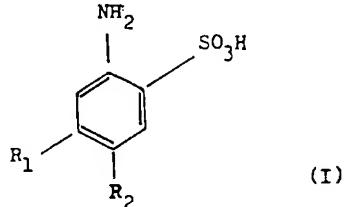
Byla diazotována směs 95,0 % mol 2-chlor-4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a 5,0 % mol kyseliny 2-naftylamin-8-sulfonové. Roztok diaza byl kopulován postupem jako v příkladu 1 se sodnou solí kyseliny 3-hydroxy-2-naftoové. Barvivo bylo převedeno na nerozpustný lak chloridem barnatým.

## Příklad 4

Postupem jako v příkladu 1 byl vyroben směsný pigment obsahující 84,0 % mol strontnaté soli 4-(2-sulfo-4-metylbenzenazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny a 16,0 % mol strontnatné soli 4-(5-sulfo-2-naftalenazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny.

## P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy směsného pigmentu kopulací směsi diazotovaných aminosulfonových kyselin benzenové a naftalenové řady s kyselinou 3-hydroxy-2-naftoovou a převedením vzniklého směsného azobarviva rozpustnými solemi vápníku, baria, hořčíku, stronia nebo mangantu na nerozpustný pigmentový lak, vyznačující se tím, že se kopulaci podrobí směs diazotovaných aminosulfonových kyselin obsahující 75 až 99,5 % mol diazotovaného aminu obecného vzorce (I)



kde  $R_1$  a  $R_2$  jsou H, Cl nebo  $CH_3$ , a 0,5 až 25 % mol diazotované kyseliny 2-naftyamin-n-sulfonové, kde n je 1, 5, 6, 7 nebo 8